

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 octobre 2006 (12.10.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/106155 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 303/08 (2006.01) C07C 29/62 (2006.01)
C07D 301/26 (2006.01) C07C 31/34 (2006.01)

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062466

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05104321.4 20 mai 2005 (20.05.2005) EP
0505120 20 mai 2005 (20.05.2005) FR
60/734,635 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,657 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,636 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,627 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,634 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,658 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,637 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,659 8 novembre 2005 (08.11.2005) US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince
Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KRAFFT,
Philippe [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640
Rhode Saint Genèse (BE). BALTHASART, Dominique
[BE/BE]; Rue du Château Beyaerd, 150, B-1120 Brux-
elles (BE). SMETS, Valentine [BE/BE]; 27, Avenue
Charles Gilisquet, B-1030 Bruxelles (BE). GILBEAU,
Patrick [BE/BE]; Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090
Braine-le-Comte (BE).

Publiée :

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-
tionné à l'article 21.2)a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par
l'administration chargée de la recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN EPOXY STARTING FROM A CHLORHYDRINE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN EPOXYDE AU DEPART D'UNE CHLORHYDRINE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making an epoxy including at least one step of purifying the formed epoxy, the epoxy being at least partly made by a method for dehydrochlorinating chlorhydrine, the latter being at least partly made from a method for chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ester, or a mixture thereof.

(57) Abrégé : Fabrication d'un époxyde comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.



WO 2006/106155 A2

Process for preparing an epoxide starting from a chlorohydrin

The present patent application claims the benefit of patent application FR 05.05120 and of patent application EP 05104321.4, both filed on 20 May 2005, and of provisional US patent applications 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 and 60/734636, all
5 filed on 8 November 2005, the content of all of which is incorporated here by reference.

The present invention relates to a process for preparing an epoxide.

Epoxides are important raw materials for the production of other compounds.

10 Ethylene oxide is used, for example, for the production of ethylene glycol, of di- and polyethylene glycols, of mono-, di- and triethanolamines, etc (see K. Weissermel and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH, 1997, page 149). Propylene oxide is an important intermediate in the preparation of propylene 1,2-glycol, of dipropylene
15 glycol, of ethers of propylene glycol, of isopropylamines, etc (see K. Weissermel and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH, 1997, page 275). Epichlorohydrin is an important raw material for the production of glycerol, of epoxy resins, of synthetic elastomers, of glycidyl ethers, of polyamide resins, etc (see Ullmann's Encyclopedia of Industrial
20 Chemistry, Fifth Edition, Vol. A9, p. 539).

In the industrial production of propylene oxide the most commonly used technology comprises the following steps: hypochlorination of propylene to monochloropropanol and dehydrochlorination of the monochloropropanol to propylene oxide by means of an aqueous alkaline solution.

25 In the industrial production of epichlorohydrin the most commonly used technology comprises the following steps: high-temperature free-radical substitutive chlorination of propylene to allyl chloride, hypochlorination of the allyl chloride thus synthesized to dichloropropanol, and dehydrochlorination of the dichloropropanol to epichlorohydrin by means of an aqueous alkaline
30 solution. Another technology, used on a smaller scale, comprises the following steps: catalytical acetoxylation of propylene to allyl acetate, hydrolysis of the allyl acetate to allyl alcohol, catalytic chlorination of the allyl alcohol to

dichloropropanol, and alkaline dehydrochlorination of the dichloropropanol to epichlorohydrin. Other technologies, which have not yet gained industrial application, may be considered, including the direct catalytic oxidation of allyl chloride to epichlorohydrin using hydrogen peroxide, or the hydrochlorination of glycerol to dichloropropanol, followed by alkaline dehydrochlorination of the
5 dichloropropanol thus formed to epichlorohydrin.

Application WO 2005/054167 of SOLVAY SA describes a process for preparing dichloropropanol by reacting glycerol with hydrogen chloride in the presence of an organic acid as catalyst. In that process the dichloropropanol is
10 separated from the other reaction products, the hydrogen chloride and the organic acid, and the dichloropropanol is subjected to a dehydrochlorination reaction so as to give reaction products containing epichlorohydrin. The dehydrochlorination may be carried out in the presence of a basic agent and, in particular, an aqueous solution of a basic agent. The epichlorohydrin formed may be used in the
15 preparation of polyglycerols or epoxy resins. The presence of impurities such as, for example, chlorinated ketones, or aldehydes, in the epichlorohydrin obtained may, however, be detrimental for the applications mentioned.

In accordance with the invention it has been found that the presence of impurities in the epoxide may be, for example, the cause of problems of
20 coloration of the organic products obtained, or the source of unwanted chemical contamination of these products, by halogens, for example.

The objective of the present invention is to provide a process for preparing an epoxide that does not exhibit these drawbacks.

The invention accordingly provides a process for preparing an epoxide,
25 comprising at least one step of purifying the epoxide formed, the epoxide being at least partly prepared by a process of dehydrochlorinating a chlorohydrin, the latter being at least partly prepared by a process of chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.

30 The term "epoxide" is used herein to describe a compound containing at least one oxygen bridged on a carbon-carbon bond. Generally speaking, the carbon atoms of the carbon-carbon bond are adjacent and the compound may contain atoms other than carbon atoms and oxygen atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The preferred epoxides are ethylene oxide, propylene oxide,
35 glycidol, epichlorohydrin and mixtures of at least two thereof.

The term "olefin" is used herein to describe a compound containing at

least one carbon-carbon double bond. Generally speaking, the compound may contain atoms other than the carbon atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The preferred olefins are ethylene, propylene, allyl chloride and mixtures of at least two thereof.

5 The term "polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon" refers to a hydrocarbon which contains at least two hydroxyl groups attached to two different saturated carbon atoms. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may contain, but is not limited to, from 2 to 60 carbon atoms.

Each of the carbons of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon bearing
10 the hydroxyl functional group (OH) cannot possess more than one OH group and must have sp³ hybridization. The carbon atom carrying the OH group may be primary, secondary or tertiary. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention must contain at least two sp³-hybridized carbon atoms carrying an OH group. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon includes any
15 hydrocarbon containing a vicinal diol (1,2-diol) or a vicinal triol (1,2,3-triol), including the higher, vicinal or contiguous orders of these repeating units. The definition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon also includes, for example, one or more 1,3-, 1,4-, 1,5- and 1,6-diol functional groups. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may also be a polymer such as polyvinyl
20 alcohol. Geminal diols, for example, are excluded from this class of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons may contain aromatic moieties or heteroatoms, including, for example, heteroatoms of halogen, sulphur, phosphorus, nitrogen, oxygen, silicon and boron type, and mixtures
25 thereof.

Polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons which can be used in the present invention comprise, for example, 1,2-ethanediol (ethylene glycol), 1,2-propanediol (propylene glycol), 1,3-propanediol, 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, cyclohexanediols, 1,2-butanediol, 1,2-cyclohexanedimethanol, 1,2,3-propanetriol (also known as "glycerol" or
30 "glycerin"), and mixtures thereof. With preference the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. More preferably the
35 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes,

for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. 1,2,3-Propanetriol or glycerol is the most preferred.

5 The esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or may be produced in the process for preparing the chlorohydrin and/or may be prepared prior to the process for preparing the chlorohydrin. Examples of esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon comprise ethylene glycol monoacetate, propanediol monoacetates, glycerol monoacetates, glycerol monostearates,
10 glycerol diacetates and mixtures thereof.

The term " chlorohydrin " is used here in order to describe a compound containing at least one hydroxyl group and at least one chlorine atom attached to different saturated carbon atoms. A chlorohydrin which contains at least two hydroxyl groups is also a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Accordingly
15 the starting material and the product of the reaction may each be chlorohydrins. In that case the "product" chlorohydrin is more chlorinated than the starting chlorohydrin, in other words has more chlorine atoms and fewer hydroxyl groups than the starting chlorohydrin. Preferred chlorohydrins are chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least
20 two thereof. Dichloropropanol is particularly preferred. Chlorohydrins which are more particularly preferred are 2-chloroethanol, 1-chloropropan-2-ol, 2-chloropropan-1-ol, 1-chloropropane-2,3-diol, 2-chloropropane-1,3-diol, 1,3-dichloropropan-2-ol, 2,3-dichloropropan-1-ol and mixtures of at least two thereof.

25 The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or the mixture thereof in the process according to the invention may be obtained starting from fossil raw materials or starting from renewable raw materials. It is preferable for at least part to be obtained starting from renewable raw materials. It is preferable for at least part to be obtained
30 starting from fossil raw materials.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be subjected to a purification treatment so as to reduce the amount of salts and/or of organic compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the ester of polyhydroxylated
35 aliphatic hydrocarbon before the chlorination process.

By fossil raw materials are meant materials obtained from the processing

of petrochemical natural resources, such as petroleum, natural gas and coal, for example. Among these materials preference is given to organic compounds containing 2 and 3 carbon atoms. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, allyl chloride, allyl alcohol and “ synthetic ” glycerol are particularly preferred. By “ synthetic ” glycerol is meant a glycerol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is ethylene glycol, ethylene and “ synthetic ” ethylene glycol are particularly preferred. By “ synthetic ” ethylene glycol is meant an ethylene glycol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is propylene glycol, propylene and “ synthetic ” propylene glycol are particularly preferred. By “ synthetic ” propylene glycol is meant a propylene glycol generally obtained from petrochemical resources.

By renewable raw materials are meant materials obtained from the processing of renewable natural resources. Among these materials preference is given to “ natural ” ethylene glycol, “ natural ” propylene glycol and “ natural ” glycerol. “ Natural ” ethylene glycol, propylene glycol and glycerol are obtained for example by conversion of sugars by thermochemical processes for example, it being possible for these sugars to be obtained starting from biomass, as described in “Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow”, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56. One of these processes is, for example, the catalytic hydrogenolysis of sorbitol obtained by thermochemical conversion of glucose. Another process is, for example, the catalytic hydrogenolysis of xylitol obtained by hydrogenation of xylose. The xylose may for example be obtained by hydrolysis of the hemicellulose present in maize fibres. By “ glycerol obtained from renewable raw materials ” is meant, in particular, glycerol obtained during the production of biodiesel or else glycerol obtained during conversions of animal or vegetable oils or fats in general, such as saponification, transesterification or hydrolysis reactions.

Among the oils which can be used in the process of the invention, mention may be made of all common oils, such as palm oil, palm kernel oil, copra oil, babassu oil, former or new (low erucic acid) colza oil, sunflower oil, maize oil, castor oil and cotton oil, peanut oil, soya bean oil, linseed oil and crambe oil, and all oils obtained, for example, from sunflower plants or colza plants obtained by

genetic modification or hybridization.

It is also possible to employ used frying oils, various animal oils, such as fish oils, tallow, lard and even squaring greases.

Among the oils used mention may also be made of oils which have been partly modified by means, for example, of polymerization or oligomerization, such as, for example, the "stand oils" of linseed oil and of sunflower oil, and blown vegetable oils.

A particularly suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal fats. Another particularly suitable glycerol may be obtained during the production of biodiesel. A third, very suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal or vegetable oils or fats by transesterification in the presence of a heterogeneous catalyst, as described in documents FR 2752242, FR 2869612 and FR 2869613. More specifically, the heterogeneous catalyst is selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium, and mixed oxides of bismuth and aluminium, and the heterogeneous catalyst is employed in the form of a fixed bed. This latter process can be a process for producing biodiesel.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be as described in the patent application entitled "Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose total metal content, expressed in elemental form, is greater than or equal to 0.1 µg/kg and less than or equal to 1000 mg/kg is reacted with a chlorinating agent.

In a first aspect of the process according to the invention, at least a fraction of the chlorohydrin may be prepared by a process of hypochlorinating an olefin. The olefin may be selected from ethylene, propylene, allyl chloride and mixtures thereof.

In a second aspect of the process according to the invention, at least a fraction of the chlorohydrin may be prepared by a process of chlorinating an unsaturated aliphatic alcohol. The term "unsaturated aliphatic alcohol" refers to

a hydrocarbon which contains at least one hydroxyl group and a carbon-carbon double bond. The unsaturated aliphatic alcohol may contain, but is not limited to, from 2 to 60 carbon atoms. Allyl alcohol is an example of unsaturated alcohol.

5 In a third aspect of the process according to the invention, at least part of the epoxide may be prepared by a process of epoxidizing an olefin. The epoxidation may be carried out employing any desired peroxide. Among inorganic peroxides preference is given to perborates, percarbonates and hydrogen peroxide, with hydrogen peroxide being particularly preferred. Organic peroxides, organic hydroperoxides, and the adduct of hydrogen peroxide with
10 urea may also be used.

The different aspects of the process according to the invention may be combined with one another.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the employment of the chlorohydrin obtained starting from the polyhydroxylated
15 aliphatic hydrocarbon, the ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof, by reaction with a chlorinating agent, may be effected, for example, by the process described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the
20 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be a crude product or a purified product, as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 2 line 8 to page 4 line 2.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the
25 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may have an alkali metal and/or alkaline earth metal content of less than or equal to 5 g/kg, as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ", filed in the name of SOLVAY SA on
30 the same day as the present application, and whose content is incorporated here by reference.

In the process according to the invention, the alkali metal and/or alkaline earth metal content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or
35 equal to 5 g/kg, often less than or equal to 1 g/kg, more particularly less than or equal to 0.5 g/kg and in certain cases less than or equal to 0.01 g/kg. The alkali

metal and/or alkaline earth metal content of the glycerol is generally greater than or equal to 0.1 $\mu\text{g/kg}$.

In the process according to the invention the alkali metals are generally lithium, sodium, potassium and cesium, often sodium and potassium, and
5 frequently sodium.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the lithium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly
10 less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 $\mu\text{g/kg}$.

In the process according to the invention, the sodium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often
15 less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 $\mu\text{g/kg}$.

In the process according to the invention, the potassium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often
20 less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 $\mu\text{g/kg}$.

In the process according to the invention, the rubidium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often
25 less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 $\mu\text{g/kg}$.

In the process according to the invention, the cesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often
30 less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 $\mu\text{g/kg}$.

In the process according to the invention the alkaline earth metal elements are generally magnesium, calcium, strontium and barium, often magnesium and calcium and frequently calcium.

35 In the process according to the invention, the magnesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic

hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

5 In the process according to the invention, the calcium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

10 In the process according to the invention, the strontium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

15 In the process according to the invention, the barium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

20 In the process according to the invention, the alkali and/or alkaline earth metals are generally present in the form of salts, frequently in the form of chlorides, sulphates and mixtures thereof. Sodium chloride is the most often encountered.

25 In the process for preparing an epoxide according to the invention, the chlorinating agent of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof may be hydrogen chloride and/or hydrochloric acid, as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 30 to page 6 line 2.

30 Particular mention is made of a chlorinating agent which may be aqueous hydrochloric acid or hydrogen chloride which is preferably anhydrous. The hydrogen chloride may originate from a process of pyrolysing organic chlorine compounds, such as, for example, from the preparation of vinyl chloride, from a process for preparing 4,4-methylenediphenyl diisocyanate (MDI) or toluene diisocyanate (TDI), from metal pickling processes or from a reaction of an inorganic acid such as sulphuric or phosphoric acid with a metal chloride such as
35 sodium chloride, potassium chloride or calcium chloride.

In one advantageous embodiment of the process for preparing an epoxide

according to the invention, the chlorinating agent is gaseous hydrogen chloride or an aqueous solution of hydrogen chloride, or a combination of the two.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the chlorinating agent of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of
5 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof may be aqueous hydrochloric acid or hydrogen chloride which is preferably anhydrous, as obtained from a process for preparing allyl chloride and/or chloromethanes and/or a process of chlorinolysis and/or of high-temperature oxidation of chlorine compounds, as described in the application entitled " Process for
10 preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference. The hydrogen chloride may be gaseous hydrogen chloride and/or an aqueous solution of hydrogen chloride.

15 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or from a mixture thereof, and from a chlorinating agent, the chlorinating agent comprising at least one of the following compounds: nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an
20 organic halogen compound, an organic oxygen compound and a metal.

Particular mention is made of an organic hydrocarbon compound which is selected from saturated and unsaturated aliphatic and aromatic hydrocarbons and mixtures thereof.

Particular mention is made of an unsaturated aliphatic hydrocarbon which
25 is selected from acetylene, ethylene, propylene, butene, propadiene, methylacetylene and mixtures thereof, of a saturated aliphatic hydrocarbon which is selected from methane, ethane, propane, butane and mixtures thereof and of an aromatic hydrocarbon which is benzene.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an
30 organic chlorine compound selected from chloromethanes, chloroethanes, chloropropanes, chlorobutanes, vinyl chloride, vinylidene chloride, monochloropropenes, perchloroethylene, trichloroethylene, chlorobutadienes, chlorobenzenes and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an
35 organic fluorine compound selected from fluoromethanes, fluoroethanes, vinyl fluoride, vinylidene fluoride and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic oxygen compound which is selected from alcohols, chloroalcohols, chloroethers and mixtures thereof.

Particular mention is made of a metal selected from alkali metals, alkaline earth metals, iron, nickel, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, cadmium, antimony, mercury, zinc, selenium, aluminium, bismuth and mixtures thereof.

Mention is made more particularly of a process wherein the chlorinating agent is obtained at least partly from a process for preparing allyl chloride and/or a process for preparing chloromethanes and/or a process of chlorinolysis and/or a process for oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than or equal to 800°C.

In one advantageous embodiment of the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorinating agent of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof does not contain gaseous hydrogen chloride.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the chlorination reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in a reactor as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA on page 6 lines 3 to 23.

Mention is made particularly of a plant made from or covered with materials which are resistant, under the reaction conditions, to chlorinating agents, in particular to hydrogen chloride. Mention is made more particularly of a plant made of enamelled steel or of tantalum.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the chlorination reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in apparatus which is made of or covered with materials that are resistant to chlorinating agents, as described in the application "Process for preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that includes a step in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride and to at least one other step carried out in an apparatus made of or covered with materials

resistant to the chlorinating agent, under the conditions in which that step is realized. Mention is made more particularly of metallic materials such as enamelled steel, gold and tantalum and of non-metallic materials such as high-density polyethylene, polypropylene, poly(vinylidene fluoride),
5 polytetrafluoroethylene, perfluoroalkoxyalkanes and poly(perfluoropropyl vinyl ether), polysulphones and polysulphides, and unimpregnated and impregnated graphite.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the chlorination reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of
10 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in a reaction medium as described in the application entitled " Continuous process for preparing chlorohydrins ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

15 Particular mention is made of a continuous process for producing chlorohydrin in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whose steady-state composition comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters
20 of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon for which the sum of the amounts, expressed in moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than 1.1 mol% and less than or equal to 30 mol%, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the chlorination reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of
25 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in the presence of a catalyst as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 6 line 28 to page 8 line 5.

Mention is made particularly of a catalyst based on a carboxylic acid or on
30 a carboxylic acid derivative having an atmospheric boiling point of greater than or equal to 200°C, especially adipic acid and derivatives of adipic acid.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the chlorination reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of
polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried
35 out at a catalyst concentration, temperature and pressure and for residence times as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 8 line 6

to page 10 line 10.

Mention is made particularly of a temperature of at least 20°C and not more than 160°C, of a pressure of at least 0.3 bar and not more than 100 bar and of a residence time of at least 1 h and not more than 50 h.

5 In the process for preparing an epoxide according to the invention, the chlorination reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in the presence of a solvent as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 11 lines 12 to 36.

10 Mention is made particularly of organic solvents such as a chlorinated organic solvent, an alcohol, a ketone, an ester or an ether, a non-aqueous solvent which is miscible with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, such as chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol, dioxane, phenol, cresol and mixtures of chloropropanediol and dichloropropanol, or heavy
15 products of the reaction such as at least partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the chlorination reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried
20 out in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in a liquid phase", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

25 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and having a
30 boiling temperature under a pressure of 1 bar absolute of at least 15°C more than the boiling temperature of the chlorohydrin under a pressure of 1 bar absolute.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried
35 out in batch mode or in continuous mode. The continuous mode is particularly preferred.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the chlorination reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is preferably carried out in a liquid reaction medium. The liquid reaction medium may be a single-phase or multi-phase medium.

The liquid reaction medium is composed of all of the dissolved or dispersed solid compounds, dissolved or dispersed liquid compounds and dissolved or dispersed gaseous compounds at the temperature of the reaction.

The reaction medium comprises the reactants, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

By reactants are meant the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent.

Among the impurities present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon mention may be made of carboxylic acids, salts of carboxylic acids, esters of fatty acid with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification, and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the impurities in the glycerol that may be mentioned include carboxylic acids, salts of carboxylic acids, fatty acid esters such as mono-, di- and triglycerides, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

Among the reaction intermediates mention may be made of monochlorohydrins of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and their esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the esters of polychlorohydrins.

When the chlorohydrin is dichloropropanol, the reaction intermediates that may be mentioned include glycerol monochlorohydrin and its esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of glycerol and the esters of dichloropropanol.

The ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may therefore be, at each instance, a reactant, an impurity of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a reaction intermediate.

By products of the reaction are meant the chlorohydrin and water. The water may be the water formed in the chlorination reaction and/or water

introduced into the process, for example via the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or the chlorinating agent, as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 2 lines 22 to 28 to page 3 lines 20 to 25, at page 5 lines 7 to 31 and at page 12 lines 14 to 19.

5 Among the by-products mention may be made for example of the partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

 When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the by-products that may be mentioned include, for example, the partially chlorinated
10 and/or esterified oligomers of glycerol.

 The reaction intermediates and the by-products may be formed in the different steps of the process, such as, for example, during the step of preparing the chlorohydrin and during the steps of separating off the chlorohydrin.

 The liquid reaction medium may therefore contain the polyhydroxylated
15 aliphatic hydrocarbon, the chlorinating agent in solution or dispersion in the form of bubbles, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, the solvent and the catalyst, such as dissolved or solid salts, for example, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

 In the preparation process according to the invention, the reaction of the
20 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may take place in the presence of an organic acid. The organic acid may be a product originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a product not originating from this process. In this latter case the product in
25 question may be an organic acid which is used in order to catalyse the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with the hydrogen chloride, and/or an acid generated in the process of preparing the chlorohydrin. Consideration is given, for example, to acids generated starting from aldehydes which are present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or formed during the preparation
30 of the chlorohydrin. The organic acid may also be a mixture of an organic acid originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, and of an organic acid not originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

 In the process according to the invention, the esters of the
35 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may originate from the reaction between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the organic acid, before, during

or within the steps which follow the reaction with the chlorinating agent.

In the process according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction medium may be carried out in accordance with the methods as described in application
5 WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 12 line 1 to page 16 line 35 and page 18 lines 6 to 13. These other compounds are those mentioned above and include unconsumed reactants, the impurities present in the reactants, the catalyst, the solvent, the reaction intermediates, the water and the by-products of the reaction.

10 Particular mention is made of separation by azeotropic distillation of a water/chlorohydrin/chlorinating agent mixture under conditions which minimize the losses of chlorinating agent, followed by isolation of the chlorohydrin by decantation.

In the process according to the invention, the isolation of the chlorohydrin
15 and of the other compounds from the reaction medium may be carried out in accordance with methods of the kind described in patent application EP 05104321.4, filed in the name of SOLVAY SA on 20/05/2005 and the content of which is incorporated here by reference. A separation method including at least one separating operation intended to remove the salt from the
20 liquid phase is particularly preferred.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of
25 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof that is used comprises at least one solid or dissolved metal salt, the process including a separation operation intended to remove part of the metal salt. Mention is made more particularly of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic
30 hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon that is used comprises at least one chloride and/or a sodium and/or potassium sulphate and in which the separating operation intended to remove part of the metal salt is a filtering operation. Particular mention is also made of a process for preparing a chlorohydrin
35 wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to

reaction with a chlorinating agent in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and the chlorohydrin is removed, (c) at least a part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step and (d) the reflux ratio of the distillation step is controlled by providing water to the said distillation step. Mention is made very particularly of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with hydrogen chloride in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and chlorohydrin is removed, (c) at least part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step in which the ratio between the hydrogen chloride concentration and the water concentration in the fraction introduced into the distillation step is smaller than the hydrogen chloride/water concentration ratio in the binary azeotropic hydrogen chloride/water composition at the distillation temperature and pressure.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction medium from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin " filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin which comprises the following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to give a mixture containing the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin, (b) at least part of the mixture obtained in (a) is subjected to one or more treatments subsequent to step (a), and (c) the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to at least one of the steps subsequent to step (a), in order to react at a temperature greater than or equal to 20°C with the esters of the chlorohydrin, so as to form, at least partly, esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Mention is made more particularly of a process in which the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the separation of the chlorohydrin and the other compounds from the reaction

medium from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent in a reactor which is supplied with one or more liquid streams containing less than 50% by weight of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof relative to the weight of the entirety of the liquid streams introduced into the reactor. More particular mention is made of a process comprising the following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give at least one mixture containing the chlorohydrin, water and the chlorinating agent, (b) at least a fraction of the mixture formed in step (a) is removed, and (c) the fraction removed in step (b) is subjected to an operation of distillation and/or stripping wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added in order to isolate, from the fraction removed in step (b), a mixture containing water and the chlorohydrin and exhibiting a reduced chlorinating agent content as compared with the fraction removed in step (b).

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction medium from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that comprises the following steps:

- (a) A polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give a mixture containing the chlorohydrin, chlorohydrin esters and water.
- (b) At least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a

distillation and/or stripping treatment so as to give a portion concentrated in water, in chlorohydrin and in chlorohydrin esters.

- (c) At least a fraction of the portion obtained in step (b) is subjected to a separating operation in the presence of at least one additive so as to obtain a moiety concentrated in chlorohydrin and in chlorohydrin esters and containing less than 40% by weight of water.

The separating operation is more particularly a decantation.

In the process according to the invention, the isolation and the treatment of the other compounds of the reaction medium may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application. A preferred treatment consists in subjecting a fraction of the by-products of the reaction to a high-temperature oxidation.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that comprises the following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose alkali metal and/or alkaline earth metal content is less than or equal to 5 g/kg, an chlorinating agent and an organic acid are reacted so as to give a mixture containing at least the chlorohydrin and by-products, (b) at least a portion of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) at least one of the steps subsequent to step (a) consists in an oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C. More particular mention is made of a process wherein, in the subsequent step, a portion of the mixture obtained in step (a) is removed and this portion is subjected to oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C in the course of the removal. Particular mention is also made of a process wherein the treatment of step (b) is a separating operation selected from decantation, filtration, centrifugation, extraction, washing, evaporation, stripping, distillation, and adsorption operations or the combinations of at least two of these operations.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1% by weight of the two isomers, preferably more than 5% by weight and particularly more than 50%. The mixture commonly contains less than 99.9% by weight of the two isomers, preferably

less than 95% by weight and more particularly less than 90% by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

5 The mass ratio of the isomers, 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol, is commonly greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

10 In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloroethanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the 2-chloroethanol isomer. This mixture generally contains more than 1% by weight of the isomer, preferably more than 5% by weight and particularly more than 50%. The mixture commonly contains less than 99.9% by weight of the isomer, preferably less than 95% by weight and more particularly
15 less than 90% by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloroethanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

 In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol, it is generally employed in the form of a mixture of
20 compounds comprising the isomers of 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1% by weight of the two isomers, preferably more than 5% by weight and in particular more than 50%. The mixture commonly contains less than 99.9% by weight of the two isomers, preferably less than 95% by weight and more particularly less
25 than 90% by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the dichloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

 The mass ratio between the 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, often
30 greater than or equal to 0.4, frequently greater than or equal to 1.5, preferably greater than or equal to 3.0, more preferably greater than or equal to 7.0 and with very particular preference greater than or equal to 20.0. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

 In the process according to the invention, when the chlorohydrin is
35 dichloropropanol and is obtained in a process starting from allyl chloride, the mixture of isomers has a 1,3-dichloropropan-2-ol: 2,3-dichloropropan-1-ol mass

ratio which is often from 0.3 to 0.6, typically approximately 0.5. When the dichloropropanol is obtained in a process starting from synthetic and/or natural glycerol, the 1,3-dichloropropan-2-ol: 2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio is commonly greater than or equal to 1.5, preferably greater than or equal to 3.0 and in particular greater than or equal to 7.0. When the dichloropropanol is obtained starting from allyl alcohol, the 1,3-dichloropropan-2-ol: 2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio is often of the order of 0.1.

In the process according to the invention, the step of purifying the epoxide may be preceded by at least one step of chemically treating the epoxide. This chemical treating may be washing of the epoxide with an aqueous solution of a metal salt.

In the process according to the invention, the step of purifying the epoxide may comprise at least one distillation step.

In the process for preparing an organic product according to the invention, the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon generally comprises a plurality of steps and preferably (a) at least one step of reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with the chlorinating agent, optionally in the presence of an organic acid as catalyst, to give a mixture containing the chlorohydrin and water, and (b) at least one step of stripping and/or distilling at least one first fraction of the mixture obtained in step (a) so as to give a first mixture concentrated with chlorohydrin and with water. With particular preference the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof comprises (I) at least one step of decantation of the concentrated mixture obtained in step (b) so as to give at least one first aqueous phase concentrated with water and a first organic phase concentrated with chlorohydrin.

In the process for preparing an organic product according to the invention, the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may comprise (c) at least one additional step of stripping and/or distilling a second fraction of the mixture obtained in step (a) so as to give at least one second mixture concentrated with chlorohydrin and with water. With particular preference the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof comprises (II) at least one step of decantation of the concentrated mixture obtained in step (c) so

as to give at least one second aqueous phase concentrated with water and one second organic phase concentrated with chlorohydrin.

In the process for preparing an organic product according to the invention, the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may comprise
5 (d) at least one additional step of hydrolytically treating a third fraction of the mixture obtained in step (a) so as to regenerate the acidic catalyst.

In the process for preparing an organic product according to the invention, the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may comprise
10 (e) at least one additional step of oxidative treatment at a temperature greater than or equal to 800°C of a fourth fraction of the mixture obtained in step (a) so as to give a gaseous mixture containing the chlorinating agent.

The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may
15 include a heightened amount of halogenated ketones, in particular of chloroacetone, as described in patent application FR 05.05120 of 20/05/2005, filed in the name of the applicant, and the content of which is incorporated here by reference. The halogenated ketone content may be reduced by subjecting the chlorohydrin obtained in the process according to the invention to an azeotropic
20 distillation in the presence of water or by subjecting the chlorohydrin to a dehydrochlorination treatment as described in this application from page 4 line 1 to page 6 line 35.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein halogenated ketones are formed as by-products and which comprises at least one
25 treatment of removal of at least a portion of the halogenated ketones formed. Mention is made more particularly of a process for preparing an epoxide by dehydrochlorinating a chlorohydrin of which at least one fraction is prepared by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof, a treatment of
30 dehydrochlorination and a treatment by azeotropic distillation of a water/halogenated ketone mixture, which are intended to remove at least a portion of the halogenated ketones formed, and a process for preparing epichlorohydrin wherein the halogenated ketone formed is chloroacetone.

The process for preparing an organic product according to the invention
35 comprises optionally (f) a step of treating the chlorohydrin so as to reduce its halogenated ketone content.

The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may be subjected to a dehydrochlorination reaction in order to produce an epoxide, as described in patent applications WO 2005/054167 and FR 05.05120, both filed in the name of SOLVAY SA.

5 The dehydrochlorination of the chlorohydrin may be carried out as described in the application entitled " Process for preparing an epoxide starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

10 Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein a reaction medium resulting from the reaction between a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent, the reaction medium containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction medium, is subjected to a
15 subsequent chemical reaction without intermediate treatment.

Mention is also made of the preparation of an epoxide that comprises the following steps:

- (a) A polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating
20 agent and an organic acid so as to form the chlorohydrin and chlorohydrin esters in a reaction medium containing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, water, the chlorinating agent and the organic acid, the reaction medium containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction medium.
- 25 (b) At least a fraction of the reaction medium obtained in step (a), this fraction having the same composition as the reaction medium obtained in step (a), is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a).
- (c) A basic compound is added to at least one of the steps subsequent to step (a) in order to react at least partly with the chlorohydrin, the chlorohydrin
30 esters, the chlorinating agent and the organic acid so as to form the epoxide and salts.

The process for preparing an epoxide according to the invention comprises at least one process for purifying aqueous and/or organic liquid effluents which have come from the constituent processes. These purification processes may be
35 physical, such as, for example, processes of filtration, decantation, adsorption, stripping, distillation, ion exchange, or chemical, such as, for example, processes

of oxidation, reduction, precipitation, complexation, of acidic or basic treatment, or may be biological. For the treatment of aqueous liquid effluents preference is given to chemical and biological processes. A chemical treatment by chlorination in a basic medium, preferably at a pH of between 7 and 12, at a temperature of
5 between 100 and 150°C and for durations of 0.5 to 7 h is particularly preferred.

The process for preparing an epoxide according to the invention comprises at least one process for purifying gaseous effluents which have come from the constituent processes. These purification processes may be physical, such as, for example, processes of washing, condensation, or adsorption, or chemical, such
10 as, for example, oxidations, reductions, precipitations, complexations, and acidic or basic treatments. Treatment of the gaseous effluents by high-temperature oxidation in a stream of air or oxygen is preferred.

In the process according to the invention, the olefin is preferably allyl chloride, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is preferably glycerol and
15 the chlorohydrin is preferably dichloropropanol and the epoxide is preferably epichlorohydrin.

The process according to the invention may be followed by a process for preparing products derived from ethylene oxide, such as ethylene glycol, di- and polyethylene glycols, of mono-, di- and triethanolamines, products derived from
20 propylene oxide, such as propylene 1,2-glycol, dipropylene glycol, propylene glycol ethers and isopropylamines, and products derived from epichlorohydrin, such as glycerol, epoxy resins, synthetic elastomers, glycidyl ethers and polyamide resins.

CLAIMS

1. Process for preparing an epoxide, comprising at least one step of purifying the epoxide formed, the epoxide being at least partly prepared by a process of dehydrochlorinating a chlorohydrin, the latter being at least partly
5 prepared by a process of chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.
2. Process according to Claim 1, wherein the step of purifying the epoxide formed is preceded by at least one step of chemically treating the epoxide.
- 10 3. Process according to Claim 2, wherein the chemical treating is washing with an aqueous solution of a metal salt.
4. Process according to any one of Claims 1 to 3, wherein the step of purifying the epoxide comprises at least one distillation step.
5. Process according to any one of Claims 1 to 4, wherein at least one
15 fraction of the chlorohydrin is prepared by a process of chlorinating an unsaturated alcohol.
6. Process according to any one of Claims 1 to 5, wherein at least one fraction of the chlorohydrin is prepared by a process of hypochlorinating an olefin.
- 20 7. Process according to any one of Claims 1 to 6, wherein at least one part of the epoxide is prepared by a process of epoxidizing an olefin.
8. Process according to any one of Claims 1 to 7, wherein the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof comprises (a) at
25 least one step of reacting the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent, optionally in the presence of an organic acid as catalyst, to give a mixture containing the chlorohydrin and water, (b) at least one step of stripping and/or distilling at least a first fraction of the mixture obtained in step (a) so as to
30 give a first mixture concentrated with chlorohydrin and with water.

9. Process according to Claim 8, wherein the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof comprises (I) at least one step of decantation of the first concentrated mixture obtained in step (b) so as to give at least a first aqueous phase concentrated with water and a first organic phase concentrated with chlorohydrin.

10. Process according to Claim 8 or 9, wherein the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof comprises (c) at least one additional step of stripping and/or distilling a second fraction of the mixture obtained in step (a) so as to give at least a second mixture concentrated with chlorohydrin and with water.

11. Process according to Claim 10, wherein the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof comprises (II) at least one step of decantation of the second concentrated mixture obtained in step (c) so as to give at least a second aqueous phase concentrated with water and a second organic phase concentrated with chlorohydrin.

12. Process according to any one of Claims 8 to 11, wherein the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof comprises (d) at least one additional step of hydrolytically treating a third fraction of the mixture obtained in step (a) so as to regenerate the acidic catalyst.

13. Process according to any one of Claims 8 to 12, wherein the process of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof comprises (e) at least one additional step of oxidative treatment at a temperature greater than or equal to 800°C of a fourth fraction of the mixture obtained in step (a) so as to give a gaseous mixture containing the chlorinating agent.

14. Process according to any one of Claims 1 to 13, wherein halogenated ketones are formed in the process for preparing the chlorohydrin and comprising optionally (f) a step of treating the chlorohydrin so as to reduce the halogenated ketone content of the chlorohydrin.

15. Process according to any one of Claims 1 to 14, wherein at least part of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof is obtained starting from renewable raw materials.

5 16. Process according to any one of Claims 1 to 15 wherein at least part of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof is obtained starting from fossil raw materials.

10 17. Process according to any one of Claims 6 to 16, wherein the olefin is selected from ethylene, propylene, allyl chloride and mixtures of at least two thereof.

15 18. Process according to any one of Claims 1 to 17, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is selected from ethylene glycol, propylene glycol, chloropropanediol, glycerol and mixtures of at least two thereof.

19. Process according to any one of Claims 1 to 18, wherein the chlorohydrin is selected from chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof.

20 20. Process according to any one of Claims 1 to 19, wherein the epoxide is selected from ethylene oxide, propylene oxide, glycidol, epichlorohydrin and mixtures of at least two thereof.

21. Process according to any one of Claims 6 to 20, wherein the olefin is allyl chloride, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol and the epoxide is epichlorohydrin.

25 22. Process according to any one of Claims 1 to 21, wherein the chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof is carried out with a chlorinating agent containing hydrogen chloride.

30 23. Process according to Claim 22, wherein at least a portion of the hydrogen chloride has come from a process for preparing allyl chloride, from a process for preparing chloromethanes, from a process of chlorinolysis and/or

from a process for oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than 800°C.

24. Process according to Claim 22 or 23, wherein the hydrogen chloride is a combination of gaseous hydrogen chloride and an aqueous solution of hydrogen chloride, or an aqueous solution of hydrogen chloride.

25. Process according to any one of Claims 1 to 24, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is subjected to a purification treatment so as to reduce the water content, the amount of salts and/or the amount of organic compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, before the chlorination process.

26. Process according to any one of claims 1 to 25, comprising at least one process for purifying aqueous and/or organic liquid effluents.

27. Process according to Claim 26, wherein the treatment of purifying the aqueous liquid effluents comprises at least one chemical treatment by chlorination or one biological treatment.

28. Process according to any one of Claims 1 to 27, comprising at least one process for purifying gaseous effluents.

29. Process according to Claim 28, wherein the purification treatment comprises at least one treatment by oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C in the presence of air.

30. Process according to any one of Claims 1 to 29, followed by preparation of ethylene glycol, of di- and polyethylene glycols, of mono-, di- and triethanolamines, of propylene 1,2-glycol, of dipropylene glycol, of propylene glycol ethers, of isopropylamines, of glycerol, of polyglycerols, of epoxy resins, of synthetic elastomers, of glycidyl ethers and of polyamide resins.

ABSTRACT

Process for preparing an epoxide starting from a chlorohydrin

Process for preparing an epoxide, comprising at least one step of purifying the epoxide formed, the epoxide being at least partly prepared by a process of dehydrochlorinating a chlorohydrin, the latter being at least partly prepared by a process of chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.

No figure.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 octobre 2006 (12.10.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/106155 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 303/08 (2006.01) C07C 29/62 (2006.01)
C07D 301/26 (2006.01) C07C 31/34 (2006.01)

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062466

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05104321.4 20 mai 2005 (20.05.2005) EP
0505120 20 mai 2005 (20.05.2005) FR
60/734,635 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,657 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,636 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,627 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,634 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,658 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,637 8 novembre 2005 (08.11.2005) US
60/734,659 8 novembre 2005 (08.11.2005) US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince
Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

Publiée :

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-
tionné à l'article 21.2)a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par
l'administration chargée de la recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KRAFFT,
Philippe [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640
Rhode Saint Genèse (BE). BALTHASART, Dominique
[BE/BE]; Rue du Château Beyaerd, 150, B-1120 Brux-
elles (BE). SMETS, Valentine [BE/BE]; 27, Avenue
Charles Gilisquet, B-1030 Bruxelles (BE). GILBEAU,
Patrick [BE/BE]; Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090
Braine-le-Comte (BE).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN EPOXY STARTING FROM A CHLORHYDRINE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN EPOXYDE AU DEPART D'UNE CHLORHYDRINE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making an epoxy including at least one step of purifying the formed epoxy, the epoxy being at least partly made by a method for dehydrochlorinating chlorhydrine, the latter being at least partly made from a method for chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ester, or a mixture thereof.

(57) Abrégé : Fabrication d'un époxyde comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.



WO 2006/106155 A2

Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'une chlorhydrine

La présente demande de brevet revendique le bénéfice de la demande de brevet FR 05.05120 et de la demande de brevet EP 05104321.4, déposées le 20 mai 2005 et des demandes de brevet US provisoires 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 et 60/734636, déposées le 8 novembre 2005, dont les contenus sont ici incorporés par référence.

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'époxyde.

Les époxydes sont des matières premières importantes pour la production d'autres composés.

10 L'oxyde d'éthylène est utilisé par exemple pour la production d'éthylène glycol, de di et polyéthylène glycols, de mono-, di- et triéthanamines, etc. (voir K. Weissmermel and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH Editor, 1997, page 149). L'oxyde de propylène est un intermédiaire important dans la fabrication de 1,2-propylène glycol, de dipropylène glycol, d'éthers du propylène glycol, d'isopropylamines etc. (voir K. Weissmermel and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH Editor, 1997, page 275). L'épichlorhydrine est une matière première importante pour la production de glycérol, de résines époxy, d'élastomères synthétiques, d'éthers de glycidyle, de résines polyamides, etc. (voir Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition, 20 Vol. A9, p.539).

Dans la production industrielle de l'oxyde de propylène, la technologie la plus utilisée comprend les étapes suivantes : hypochloration du propylène en monochloropropanol et déshydrochloration du monochloropropanol en oxyde de propylène par une solution aqueuse alcaline.

Dans la production industrielle de l'épichlorhydrine, la technologie la plus utilisée comprend les étapes suivantes : chloration substitutive radicalaire à haute température du propylène en chlorure d'allyle, hypochloration du chlorure d'allyle ainsi synthétisé en dichloropropanol et déshydrochloration du dichloropropanol en épichlorhydrine par une solution aqueuse alcaline. Une autre technologie utilisée à plus petite échelle comprend les étapes suivantes : acétoxylation catalytique du propylène en acétate d'allyle, hydrolyse de l'acétate

d'allyle en alcool allylique, chloration catalytique de l'alcool allylique en dichloropropanol et déshydrochloration alcaline du dichloropropanol en épichlorhydrine. D'autres technologies qui n'ont pas encore reçu d'application industrielle peuvent être envisagées parmi lesquelles l'oxydation catalytique
5 directe du chlorure d'allyle en épichlorhydrine au moyen de peroxyde d'hydrogène ou l'hydrochloration du glycérol en dichloropropanol suivie d'une déshydrochloration alcaline du dichloropropanol ainsi formé en épichlorhydrine.

La demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA décrit un procédé de fabrication de dichloropropanol par réaction entre du glycérol et du chlorure
10 d'hydrogène en présence d'un acide organique comme catalyseur. Dans ce procédé, on sépare le dichloropropanol des autres produits de la réaction, du chlorure d'hydrogène et de l'acide organique et on soumet le dichloropropanol à une réaction de déshydrochloration de façon à obtenir des produits de réaction contenant de l'épichlorhydrine. La déshydrochloration peut être effectuée en
15 présence d'un agent basique et notamment d'une solution aqueuse d'un agent basique. L'épichlorhydrine formée peut être utilisée dans la fabrication de polyglycérols ou de résines époxy. La présence d'impuretés comme par exemple des cétones chlorées ou des aldéhydes dans l'épichlorhydrine obtenue peut toutefois être nuisible pour les applications mentionnées.

20 Conformément à l'invention, on a découvert que la présence d'impuretés dans l'époxyde peut être par exemple la cause de problèmes de coloration des produits organiques obtenus ou la source de contaminations chimiques indésirables de ces produits par des halogènes par exemple.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé de fabrication
25 d'un époxyde, qui ne présente pas ces inconvénients.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un époxyde comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de
30 chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.

L'expression « époxyde » est utilisée ici pour décrire un composé comportant au moins un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Généralement les atomes de carbone de la liaison carbone-carbone sont adjacents
35 et le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone et d'oxygène, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les époxydes

préférés sont l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol, l'épichlorhydrine et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

L'expression « oléfine » est utilisée ici pour décrire un composé comportant au moins une liaison double carbone-carbone. Généralement le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les oléfines préférées sont l'éthylène, le propylène, le chlorure d'allyle et les mélanges d'au moins deux d'entre-elles.

L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant le groupement hydroxyle (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un groupement OH, et doit être d'hybridation sp^3 . L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au moins deux atomes de carbone d'hybridation sp^3 portant un groupement OH. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool polyvinylique. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.

Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.

Des hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés utilisables dans la présente invention comprennent par exemple, le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), le 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, les cyclohexanediols, le 1,2-butanediol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,2,3-propanetriol (aussi connu comme « glycérol » ou « glycérine »), et leurs mélanges. De façon

préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. De façon plus préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le 1,2,3-propanetriol ou glycérol est le plus préféré.

Les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être présents dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou être produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine et/ou être fabriqués préalablement au procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprennent le monoacétate de l'éthylène glycol, les monoacétates de propanediol, les monoacétates de glycérol, les monostéarates de glycérol, les diacétates de glycérol et leurs mélanges.

L'expression « chlorhydrine » est ici utilisée pour décrire un composé contenant au moins un groupement hydroxyle et au moins un atome de chlore attaché à des différents atomes de carbone saturés. Une chlorhydrine qui contient au moins deux groupements hydroxyles est aussi un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. Donc, le matériau de départ et le produit de la réaction peuvent chacun être des chlorhydrines. Dans ce cas, la chlorhydrine « produit » est plus chlorée que la chlorhydrine de départ, c'est-à-dire qu'elle a plus d'atomes de chlore et moins de groupements hydroxyles que la chlorhydrine de départ. Des chlorhydrines préférées sont le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le dichloropropanol est particulièrement préféré. Des chlorhydrines plus particulièrement préférées sont le 2-chloroéthanol, le 1-chloropropane-2-ol, le 2-chloropropane-1-ol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol, le 1,3-dichloropropane-2-ol, le 2,3-dichloropropane-1-ol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, dans le procédé selon l'invention peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou au départ de matières premières renouvelables. On préfère qu'au moins une part soit obtenue au départ de matières premières renouvelables. On préfère qu'au moins une part soit obtenue au départ de matières premières fossiles.

L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut être soumis à un traitement d'épuration de façon à réduire la teneur en sels et/ou en composés organiques qui ne sont pas l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, avant le procédé de chloration.

Par matières premières fossiles, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles pétrochimiques, par exemple le pétrole, le gaz naturel, et le charbon. Parmi ces matières, les composés organiques comportant 2 et 3 atomes de carbone sont préférés. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique et le glycérol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par glycérol « synthétique », on entend désigner un glycérol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est l'éthylène glycol, l'éthylène et l'éthylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par éthylène glycol « synthétique », on entend désigner un éthylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le propylène glycol, le propylène et le propylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par propylène glycol « synthétique », on entend désigner un propylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques.

Par matières premières renouvelables, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles renouvelables. Parmi ces matières, l'éthylène glycol « naturel », le propylène glycol « naturel » et le glycérol « naturel » sont préférés. De l'éthylène glycol, du propylène glycol et du glycérol « naturels » sont par exemple obtenus par conversion de sucres via des procédés thermochimiques par exemple, ces sucres pouvant être obtenus au départ de biomasse, comme décrit dans "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Un de ces procédés est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du sorbitol obtenu par conversion thermochimique du glucose. Un autre procédé est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du xylitol obtenu par hydrogénation du xylose. Le xylose peut par exemple être obtenu par hydrolyse de l'hemicellulose contenue dans les fibres de maïs. Par « glycérol obtenu à partir de matières premières renouvelables » on entend

désigner en particulier du glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel ou encore du glycérol obtenu au cours de transformations de graisses ou huiles d'origine végétale ou animale en général telles que des réactions de saponification, de transestérification ou d'hydrolyse.

5 Parmi les huiles utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de coton, les huiles d'arachide, de soja, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple des plantes de tournesol ou de colza obtenues par modification
10 génétique ou hybridation.

On peut même utiliser des huiles de friture usagées, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux et même des graisses d'équarrissage.

15 Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation comme par exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

20 Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel. Un troisième glycérol tout particulièrement bien adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est
25 choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de fabrication de biodiesel.

30 Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être tel que décrit dans la demande de brevet intitulée « Procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici
35 incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

Dans un premier aspect du procédé selon l'invention, au moins une fraction de la chlorhydrine peut être fabriquée par un procédé d'hypochloration d'une oléfine. L'oléfine peut être sélectionnée parmi l'éthylène, le propylène, le chlorure d'allyle et leurs mélanges.

Dans un deuxième aspect du procédé selon l'invention, au moins une fraction de la chlorhydrine peut être fabriquée par un procédé de chloration d'un alcool aliphatique insaturé. L'expression « alcool aliphatique insaturé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins un groupement hydroxyle et une liaison double carbone-carbone. L'alcool aliphatique insaturé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone. L'alcool allylique est un exemple d'alcool insaturé.

Dans un troisième aspect du procédé selon l'invention, au moins une partie de l'époxyde peut être fabriquée par un procédé d'époxydation d'une oléfine. L'époxydation peut être réalisée au moyen de n'importe quel peroxyde. Parmi les peroxydes inorganiques, les perborates, les percarbonates et le peroxyde d'hydrogène sont préférés, le peroxyde d'hydrogène étant particulièrement préféré. Les peroxydes organiques, les hydroperoxydes organiques et l'adduit peroxyde d'hydrogène urée peuvent également être utilisés.

Les différents aspects du procédé selon l'invention peuvent être combinés entre eux.

Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, la mise en œuvre de la chlorhydrine obtenue au départ de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, par réaction avec un agent de chloration, peut être effectuée par exemple selon le procédé décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA dont le contenu est ici incorporé par référence.

Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux peut être un produit brut ou un produit

épuré tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 2, ligne 8, à la page 4, ligne 2.

Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peuvent une teneur en métaux alcalin et/ou alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 g/kg, souvent inférieure ou égale à 1 g/kg, plus particulièrement inférieure ou égale à 0,5 g/kg et dans certains cas inférieure ou égale à 0,01 g/kg. La teneur métaux alcalins et/ou alcalino-terreux du glycérol est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins sont généralement le lithium, le sodium, le potassium et le césium, souvent le sodium et le potassium, et fréquemment le sodium.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en lithium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en sodium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en potassium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement

inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en rubidium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en césium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les éléments alcalino-terreux sont généralement le magnésium, le calcium, le strontium et le barium, souvent le magnésium et le calcium et fréquemment le calcium.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en magnésium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en calcium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en strontium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en barium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à

1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

5 Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins et/ou alcalino-terreux sont généralement présents sous la forme de sels, fréquemment sous la forme de chlorures, de sulfates et de leurs mélanges. Le chlorure de sodium est le plus souvent rencontré.

10 Dans le procédé de fabrication de produits organiques selon l'invention, l'agent de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être le chlorure d'hydrogène et/ou l'acide chlorhydrique tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 30, à la page 6, ligne 2.

15 Mention particulière est faite d'un agent de chloration qui peut être de l'acide chlorhydrique aqueux ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre. Le chlorure d'hydrogène peut provenir d'un procédé de pyrolyse de composés organiques chlorés comme par exemple d'une fabrication de chlorure de vinyle, d'un procédé de fabrication de 4,4-méthylènediphenyl diisocyanate (MDI) ou de toluène diisocyanate (TDI), de procédés de décapage des métaux ou d'une
20 réaction entre un acide inorganique comme l'acide sulfurique ou phosphorique et un chlorure métallique tel que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium ou le chlorure de calcium.

25 Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de production d'un époxyde selon l'invention, l'agent de chloration est du chlorure d'hydrogène gazeux ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une combinaison des deux.

30 Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, l'agent de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être de l'acide chlorhydrique aqueux ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre, issu d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou de chlorométhanés et/ou de chlorinolyse et/ou d'oxydation à haute température de composés chlorés tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique
35 poly hydroxylé et un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par

référence. Le chlorure d'hydrogène peut être du chlorure d'hydrogène gazeux et/ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester
5 d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration, ce dernier contenant au moins un des composés suivants : azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.

10 Mention particulière est faite d'un composé organique hydrocarboné qui est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques saturés ou insaturés et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un hydrocarbure aliphatique insaturé qui est choisi parmi l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le butène, le propadiène, le
15 méthylacétylène, et leurs mélanges, d'un hydrocarbure aliphatique saturé qui est choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, le butane, et leurs mélanges, et d'un hydrocarbure aromatique qui est le benzène.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique chloré choisi parmi les chlorométhanés, les chloroéthanés,
20 les chloropropanes, les chlorobutanes, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les monochloropropènes, le perchloroéthylène, le trichloréthylène, les chlorobutadiène, les chlorobenzènes et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique fluoré choisi parmi les fluorométhanés, les fluoroéthanés, le
25 fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique oxygéné qui est choisi parmi les alcools, les chloroalcools, les chloroéthers et leurs mélanges

Mention particulière est faite d'un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'arsenic, le
30 cobalt, le titane, le cadmium, l'antimoine, le mercure, le zinc, le sélénium, l'aluminium, le bismuth, et leurs mélanges.

Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'agent de chloration est issu au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhanés et/ou d'un
35 procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C.

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'agent de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, ne contient pas de chlorure d'hydrogène gazeux.

5 Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée dans un réacteur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 6, lignes 3 à 23.

10 Mention est particulièrement faite d'une installation réalisée en, ou recouverte de, matériaux résistants dans les conditions de la réaction aux agents de chloration, en particulier au chlorure d'hydrogène. Mention est plus particulièrement faite d'une installation réalisée en acier émaillé ou en tantale.

15 Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée dans des équipements, réalisés en ou recouverts de, matériaux résistant aux agents de chloration, tels que décrit dans la demande « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans des équipements résistant à la corrosion »
20 déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly
25 hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène et au moins une autre étape effectuée dans un équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistant à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape. Mention est plus particulièrement faite de matériaux métalliques tels que l'acier émaillé, l'or et le
30 tantale et de matériaux, non-métalliques tels que le polyéthylène haute densité, le polypropylène, le poly(fluorure-de-vinylidène), le polytétrafluoroéthylène, les perfluoro alcoxyalcanes et le poly(perfluoropropylvinyléther), les polysulfones et les polysulfures, le graphite et le graphite imprégné.

35 Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être

effectuée dans un milieu réactionnel, tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé continu de fabrication de chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

5 Mention particulière est faite d'un procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de
10 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

15 Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée en présence d'un catalyseur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 6, ligne 28, à la page 8, ligne 5.

20 Mention est particulièrement faite d'un catalyseur basé sur un acide carboxylique ou sur un dérivé d'acide carboxylique ayant un point d'ébullition atmosphérique supérieur ou égal à 200 °C, en particulier l'acide adipique et les dérivés de l'acide adipique.

 Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, la réaction
25 de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée à une concentration en catalyseur, une température, à une pression et pour des temps de séjour tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 8, ligne 6 à la page 10, ligne 10.

30 Mention est particulièrement faite d'une température d'au moins 20 °C et d'au plus 160 °C, d'une pression d'au moins 0,3 bar et d'au plus, 100 bar, et d'un temps de séjour d'au moins 1 h et d'au plus 50 h.

 Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, la réaction
35 de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être

effectuée en présence d'un solvant tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 11, lignes 12 à 36.

Mention est particulièrement faite d'un solvant organique tel qu'un solvant organique chloré, un alcool, une cétone, un ester ou un éther, un solvant non aqueux miscible avec l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé tel que le chloéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, le dioxanne, le phénol, le crésol, et les mélanges de chloropropanediol et de dichloropropanol, ou des produits lourds de la réaction tels que les oligomères de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé au moins partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans une phase liquide » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine, dans lequel on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration, en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la chlorhydrine sous une pression de 1 bar absolu.

Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée en mode batch ou en mode continu. Le mode continu est particulièrement préféré.

Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est préférentiellement effectuée dans un milieu réactionnel liquide. Le milieu réactionnel liquide peut être mono- ou multiphasique.

Le milieu réactionnel liquide est constitué par l'ensemble des composés solides dissous ou dispersés, liquides dissous ou dispersés et gazeux dissous ou dispersés, à la température de la réaction.

Le milieu réactionnel comprend les réactifs, le catalyseur, le solvant, les
5 impuretés présentes dans les réactifs, dans le solvant et dans le catalyseur, les intermédiaires de réaction, les produits et les sous-produits de la réaction.

Par réactifs, on entend désigner l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration.

Parmi les impuretés présentes dans l'hydrocarbure aliphatique poly
10 hydroxylé, on peut citer les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras avec l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on peut
15 citer parmi les impuretés du glycérol les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les triglycérides, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

Parmi les intermédiaires réactionnels on peut citer les monochlorhydrines
20 de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et leurs esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters des polychlorhydrines.

Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, on peut citer parmi les
25 intermédiaires réactionnels, la monochlorhydrine de glycérol et ses esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de glycérol et les esters de dichloropropanol.

L'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut donc être selon le cas, un réactif, une impureté de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un
30 intermédiaire réactionnel.

Par produits de la réaction, on entend désigner la chlorhydrine et l'eau. L'eau peut être l'eau formée dans la réaction de chloration et/ou de l'eau introduite dans le procédé, par exemple via l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou l'agent de chloration, tel que décrit dans la demande
35 WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 2, lignes 22 à 28, à la page 3, lignes 20 à 25, à la page 5, lignes 7 à 31 et à la page 12, lignes 14 à 19.

Parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères du glycérol
5 partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Les intermédiaires réactionnels et les sous-produits peuvent être formés dans les différentes étapes du procédé comme par exemple, au cours de l'étape de fabrication de la chlorhydrine et au cours des étapes de séparation de la chlorhydrine.

10 Le milieu réactionnel liquide peut ainsi contenir l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'agent de chloration dissous ou dispersé sous forme de bulles, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, le solvant et le catalyseur, comme des sels dissous ou solides par exemple, les intermédiaires réactionnels, les produits et les sous-produits de la réaction.

15 Dans le procédé de fabrication selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut se faire en présence d'un acide organique. L'acide organique peut être un produit provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly
20 hydroxylé ou un produit ne provenant pas de ce procédé. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'un acide organique utilisé pour catalyser la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et le chlorure d'hydrogène et/ou d'un acide généré dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine. On pense par exemple à des acides générés au départ d'aldéhydes présents dans l'hydrocarbure
25 aliphatique poly hydroxylé ou formés lors de la fabrication de la chlorhydrine. L'acide organique peut aussi être un mélange d'acide organique provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un acide organique ne provenant pas du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

30 Dans le procédé selon l'invention, les esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peuvent provenir de la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé et l'acide organique, avant, pendant ou dans les étapes qui suivent la réaction avec l'agent de chloration.

35 Dans le procédé selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 12,

ligne 1, à la page 16, ligne 35 et à la page 18, lignes 6 à 13. Ces autres composés sont ceux mentionnés ci-dessus et comprennent les réactifs non consommés, les impuretés présentes dans les réactifs, le catalyseur, le solvant, les intermédiaires réactionnels, l'eau et les sous produits de la réaction.

- 5 Mention particulière est faite d'une séparation par distillation azéotropique d'un mélange eau/chlorhydrine/agent de chloration dans des conditions minimisant les pertes en agent de chloration suivie d'une séparation de la chlorhydrine par décantation.

10 Dans le procédé selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel, peut être effectuée selon des modes tels que décrits dans la demande de brevet EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY SA le 20/05/2005 dont le contenu est ici incorporé par référence. Un mode de séparation comprenant au moins une opération de séparation destinée à enlever le sel de la phase liquide est particulièrement préféré.

- 15 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux
20 utilisé contient au moins un sel métallique solide ou dissous, le procédé comprenant une opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un
25 mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé contient au moins un chlorure et/ou un sulfate de sodium et/ou potassium et dans lequel l'opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique est une opération de filtration. Mention est aussi particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans
30 lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à
35 l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation et (d) le taux de reflux de l'étape de distillation est contrôlé en fournissant de l'eau à ladite étape de

distillation. Mention est tout particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec du chlorure d'hydrogène dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation, dans lequel le rapport entre la concentration en chlorure d'hydrogène et la concentration en eau dans la fraction introduite dans l'étape de distillation est plus petit que le rapport de concentrations chlorure d'hydrogène/eau dans la composition binaire azéotropique chlorure d'hydrogène/eau à la température et à la pression de distillation.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA, le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse à une température supérieure ou égale à 20 °C, avec les esters de la chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une

chlorhydrique au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

- Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication de chlorhydrique
- 5 par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans un réacteur qui est alimenté en un ou plusieurs flux liquides contenant moins de 50 % en poids de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou du mélange d'entre eux,
- 10 par rapport au poids de la totalité des flux liquides introduits dans le réacteur. Mention plus particulière est faite d'un procédé comprenant les étapes suivantes :
- (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir au moins un milieu contenant du de la
- 15 chlorhydrique, de l'eau et de l'agent de chloration, (b) On prélève au moins une fraction du milieu formé à l'étape (a) et (c) On soumet la fraction prélevée à l'étape (b) à une opération de distillation et/ou de stripping dans laquelle on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé de façon à séparer de la fraction prélevée à l'étape (b) un mélange contenant de l'eau et de la
- 20 chlorhydrique présentant une teneur réduite en agent de chloration comparée à celle de la fraction prélevée à l'étape (b).

- Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrique et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels
- 25 que décrits dans la demande intitulée « Procédé de conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés en chlorhydriques » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande et dont les contenus sont ici incorporés par référence. Mention particulière est faite d'un procédé de préparation d'une chlorhydrique comprenant les étapes suivantes :
- 30 (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrique, des esters de chlorhydrique et de l'eau
- (b) On soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un
- 35 traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrique et en esters de chlorhydrique.

(c) On soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.

5 L'opération de séparation est plus particulièrement une décantation.

Dans le procédé selon l'invention, la séparation et le traitement des autres composés du milieu réactionnel peuvent être effectués selon des modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de
10 SOLVAY SA le même jour que la présente demande. Un traitement préféré consiste à soumettre une fraction des sous-produits de la réaction à une oxydation à haute température.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly
15 hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg, un agent oxydant et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant au moins de la chlorhydrine et des sous-produits, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a)
20 et (c) au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) consiste en une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C. Mention plus particulière est faite d'un procédé dans lequel dans l'étape ultérieure, on prélève une partie du mélange obtenu à l'étape (a) et on soumet cette partie à une oxydation à une
25 température supérieure ou égale à 800 °C, pendant le prélèvement. Mention particulière est aussi faite d'un procédé dans lequel le traitement de l'étape (b) est une opération de séparation choisie parmi les opérations de décantation, de filtration, de centrifugation, d'extraction, de lavage, d'évaporation, de stripping, de distillation, d'adsorption ou les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

30 Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2-ol et de 2-chloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière
35 plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement

moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

- 5 Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2-ol et 2-chloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

- 10 Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloroéthanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant l'isomère 2-chloroéthanol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids de l'isomère, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids de l'isomère, de préférence moins de 15 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloroéthanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau. Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, celui-ci est généralement mis en 20 œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1,3-dichloropropane-2-ol et de 2,3-dichloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins 25 de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du dichloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

- 30 Le rapport massique entre les isomères 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, souvent, supérieur ou égal 0,4, fréquemment supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0, de manière plus préférée supérieur ou égal à 7,0 et de manière tout particulièrement préférée supérieur ou égal à 20,0. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

- 35 Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol et que ce dernier est obtenu dans un procédé au départ de

chlorure d'allyle, le mélange d'isomères présente un rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol qui est souvent de 0,3 à 0,6, typiquement d'environ 0,5. Lorsque le dichloropropanol est obtenu dans un procédé au départ de glycérol synthétique et/ou naturel, le rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol est habituellement supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0 et tout particulièrement supérieur ou égal à 7,0. Lorsque le dichloropropanol est obtenu au départ d'alcool allylique, le rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol est souvent de l'ordre de 0,1.

10 Dans le procédé selon l'invention, l'étape de purification de l'époxyde peut être précédée d'au moins une étape de traitement chimique de l'époxyde. Ce traitement chimique peut être un lavage de l'époxyde par une solution aqueuse d'un sel métallique.

15 Dans le procédé selon l'invention, l'étape de purification de l'époxyde peut comprendre au moins une étape de distillation.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique selon l'invention, le procédé de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprend généralement plusieurs étapes et de préférence (a) au moins une étape de réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, optionnellement en présence d'un acide organique comme catalyseur, pour obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et de l'eau et (b) au moins une étape de stripping et/ou de distillation d'au moins une première fraction du mélange obtenu à l'étape (a) de façon à obtenir un premier mélange concentré en chlorhydrine et en eau. De façon particulièrement préférée, le procédé de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, comprend (I) au moins une étape de décantation du mélange concentré obtenu à l'étape (b) de façon à obtenir au moins une première phase aqueuse concentrée en eau et une première phase organique concentrée en chlorhydrine.

30 Dans le procédé de fabrication d'un produit organique selon l'invention, le procédé de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut comprendre (c) au moins une étape supplémentaire de stripping et/ou de distillation d'une deuxième fraction du mélange obtenu à l'étape (a) de façon à obtenir au moins un deuxième mélange concentré en chlorhydrine et en eau. De

façon particulièrement préférée, le procédé de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, comprend (II) au moins une étape de décantation du mélange concentré obtenu à l'étape (c) de façon à obtenir au moins une deuxième phase aqueuse concentrée en eau et une deuxième phase organique concentrée en chlorhydrine.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique selon l'invention, le procédé de chloration l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut comprendre (d) au moins une étape supplémentaire de traitement par hydrolyse d'une troisième fraction du mélange obtenu à l'étape (a) de façon à régénérer le catalyseur acide.

Dans le procédé de fabrication d'un produit organique selon l'invention, le procédé de chloration l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut comprendre (e) au moins une étape supplémentaire de traitement par oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C d'une quatrième fraction du mélange obtenu à l'étape (a) de façon à obtenir un mélange gazeux contenant l'agent de chloration.

La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention peut contenir une teneur élevée en cétones halogénées, en particulier en chloroacétone, comme décrit dans la demande de brevet FR 05.05120 du 20/05/2005 déposée au nom de la demanderesse, et dont le contenu est ici incorporé par référence. La teneur en cétone halogénée peut être réduite en soumettant la chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention à une distillation azéotropique en présence d'eau ou en soumettant la chlorhydrine à un traitement de déshydrochloration comme décrit dans cette demande, de la page 4, ligne 1, à la page 6, ligne 35.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui comprend au moins un traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration d'une chlorhydrine dont au moins une fraction est fabriquée par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, d'un traitement de déshydrochloration et d'un traitement par distillation azéotropique d'un mélange eau-cétone

halogénée destinés à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées et d'un procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel la cétone halogénée formée est la chloroacétone.

Le procédé de fabrication d'un produit organique selon l'invention,
5 comprend optionnellement (f) une étape de traitement de la chlorhydrine de façon à réduire la teneur en cétone halogénée de la chlorhydrine.

La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention peut être soumise à une réaction de déshydrochloration pour produire un époxyde comme décrit dans les demandes de brevet WO 2005/054167 et FR 05.05120 déposées
10 au nom de SOLVAY SA

La déshydrochloration de la chlorhydrine peut être effectuée comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le
15 contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu
20 réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

Mention est également faite de fabrication d'un époxyde comprenant les étapes suivantes :

- (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un
25 hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à former de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dans un milieu réactionnel contenant de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'eau, l'agent de chloration et l'acide organique, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de
30 chlorhydrine par kg de milieu réactionnel
- (b) On soumet au moins une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), à un ou plusieurs traitements dans des étapes
35 ultérieures à l'étape (a)

- (c) On ajoute un composé basique à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement avec la chlorhydrine, les esters de chlorhydrine, l'agent de chloration et l'acide organique de façon à former de l'époxyde et des sels.

5 Le procédé de fabrication de produits organiques selon l'invention comprend au moins un procédé d'épuration des effluents liquides aqueux et/ou organiques, issus des procédés constitutifs. Ces procédés d'épuration peuvent être physiques comme par exemple des procédés de filtration, de décantation, d'adsorption, de stripping, de distillation, d'échange d'ions, chimiques comme
10 par exemple des procédés d'oxydation, de réduction, de précipitation, de complexation, de traitement acide ou basique ou biologiques. Pour le traitement des effluents liquides aqueux, on préfère les procédés chimiques et biologiques. Un traitement chimique par chloration en milieu basique, de préférence à un pH compris entre 7 et 12, à une température comprise entre 100 et 150 °C et pour
15 des durées de 0,5 à 7 h, est particulièrement préféré.

Le procédé de fabrication de produits organiques selon l'invention comprend au moins un procédé d'épuration des effluents gazeux issus des procédés constitutifs. Ces procédés d'épuration peuvent être physiques comme par exemple des procédés de lavage, de condensation, d'adsorption ou chimiques
20 comme par exemple des oxydations, des réductions, des précipitations, des complexations, et des traitements acides ou basiques. Un traitement des effluents gazeux par oxydation à haute température dans un flux d'air ou d'oxygène est préféré.

Dans le procédé selon l'invention, l'oléfine est de préférence le chlorure
25 d'allyle, l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est de préférence le glycérol et la chlorhydrine est de préférence le dichloropropanol et l'époxyde est de préférence l'épichlorhydrine.

Le procédé selon l'invention peut être suivi d'un procédé de fabrication de produits dérivés de l'oxyde d'éthylène tels que l'éthylène glycol, les di et
30 polyéthylène glycols, les mono-, di- et les triéthanolamines, de produits dérivés de l'oxyde de propylène tels que le 1,2-propylène glycol, le dipropylène glycol, les éthers du propylène glycol et les isopropylamines et de produits dérivés de l'épichlorhydrine tels que le glycérol, les résines époxy, les élastomères synthétiques, les éthers de glycidyle et les résines polyamides.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un époxyde comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins
5 en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape de purification de l'époxyde formé est précédée d'au moins une étape de traitement chimique de
10 l'époxyde.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le traitement chimique est un lavage par une solution aqueuse d'un sel métallique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape de purification de l'époxyde comprend au moins une étape de distillation.

15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel au moins une fraction de la chlorhydrine est fabriquée par un procédé de chloration d'un alcool insaturé.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel au moins une fraction de la chlorhydrine est fabriquée par un procédé
20 d'hypochloration d'une oléfine.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel au moins une partie de l'époxyde est fabriquée par un procédé d'époxydation d'une oléfine.

8. Procédé l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le
25 procédé de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, comprend (a) au moins une étape de réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, optionnellement en présence d'un
30 acide organique comme catalyseur, pour obtenir un mélange contenant de la

chlorhydrine et de l'eau, (b) au moins une étape de stripping et/ou de distillation d'au moins une première fraction du mélange obtenu à l'étape (a) de façon à obtenir un premier mélange concentré en chlorhydrine et en eau.

5 9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le procédé de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, comprend (I) au moins une étape de décantation du premier mélange concentré obtenu à l'étape (b) de façon à obtenir au moins une première phase aqueuse concentrée en eau et une première phase organique concentrée en chlorhydrine.

10 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9 dans lequel le procédé de chloration l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, comprend (c) au moins une étape supplémentaire de stripping et/ou de distillation d'une deuxième fraction du mélange obtenu à l'étape (a) de façon à obtenir au moins un
15 deuxième mélange concentré en chlorhydrine et en eau.

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel le procédé de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, comprend (II) au moins
20 une étape de décantation du deuxième mélange concentré obtenu à l'étape (c) de façon à obtenir au moins une deuxième phase aqueuse concentrée en eau et une deuxième phase organique concentrée en chlorhydrine.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11 dans lequel le procédé de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux,
25 comprend (d) au moins une étape supplémentaire de traitement par hydrolyse d'une troisième fraction du mélange obtenu à l'étape (a) de façon à régénérer le catalyseur acide.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 dans lequel le procédé de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester
30 d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, comprend (e) au moins une étape supplémentaire de traitement par oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C d'une quatrième fraction du

mélange obtenu à l'étape (a) de façon à obtenir un mélange gazeux contenant l'agent de chloration.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel on forme des cétones halogénées dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine et comprenant optionnellement (f) une étape de traitement de la chlorhydrine de façon à réduire la teneur en cétones halogénées de la chlorhydrine.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel au moins une part de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est obtenue au départ de matières premières renouvelables.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans lequel au moins une part de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est obtenue au départ de matières premières fossiles.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 16 dans lequel l'oléfine est choisie parmi l'éthylène, le propylène, le chlorure d'allyle et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le chloropropanediol, le glycérol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans lequel la chlorhydrine est choisie parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux..

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans lequel l'époxyde est choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol, l'épichlorhydrine et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 20 dans lequel l'oléfine est le chlorure d'allyle, l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le

glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol et l'époxyde est l'épichlorhydrine.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans lequel la chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester
5 d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est réalisée avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène.

23. Procédé selon la revendication 22 dans lequel au moins une portion du chlorure d'hydrogène est issue d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle, d'un procédé de fabrication de chlorométhanés, d'un procédé de chlorinolyse
10 et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure à 850 °C.

24. Procédé selon la revendication 22 ou 23 dans lequel le chlorure d'hydrogène est une combinaison de chlorure d'hydrogène gazeux et d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, ou une solution aqueuse de chlorure
15 d'hydrogène.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est soumis à un traitement d'épuration de façon à réduire la teneur en eau, en sels et/ou en composés
20 organiques qui ne sont pas l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, avant le procédé de chloration.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 comprenant au moins un procédé d'épuration des effluents liquides aqueux et/ou organiques.

27. Procédé selon la revendication 26 dans lequel le traitement d'épuration des effluents liquides aqueux comprend au moins un traitement chimique par
25 chloration ou un traitement biologique.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 comprenant au moins un procédé d'épuration des effluents gazeux.

29. Procédé selon la revendication 28 dans lequel le traitement d'épuration comprend au moins un traitement par oxydation à une température supérieure ou
30 égale à 800 °C en présence d'air.

- 30 -

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 29 suivi d'une fabrication d'éthylène glycol, de di et polyéthylène glycols, de mono-, di- et de triéthanolamines, de 1,2-propylène glycol, de dipropylène glycol, d'éthers du propylène glycol, de isopropylamines, de glycérol, de polyglycérols, de résines
- 5 époxy, d'élastomères synthétiques, d'éthers de glycidyle et de résines polyamides.